

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-247415

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.CI.

C08L 71/12  
 C08L 71/12  
 C08G 65/48  
 C08K 3/36  
 C08K 5/02  
 C08K 5/3477  
 C08L 53/02  
 // B32B 15/08

(21)Application number : 06-039515

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1994

(72)Inventor : KUROKI MASAKATSU

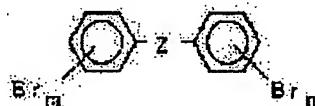
KATAYOSE TERUO

## (54) FLAME RETARDED AND CURABLE POLYPHENYLENE ETHER RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject composition, comprising a polyphenylene ether resin, triallyl (iso)cyanurate, silica, a specific hydrogenated block copolymer and a specified compound, having excellent flame retardancy, chemical and heat resistances and dielectric characteristics and useful for the electronic industry, etc.

**CONSTITUTION:** This resin composition comprises (A) 98-40 pts.wt. polyphenylene ether resin containing unsaturated groups, (B) 2-60 pts.wt. triallyl isocyanurate and/or triallyl cyanurate, (C) 10-400 pts.wt. silica, (D) 1-50 pts.wt. hydrogenated block copolymer prepared by hydrogenating a block copolymer comprising at least one polymer block (a) consisting essentially of a vinyl aromatic compound and at least one polymer block (b) consisting essentially of a conjugated diene compound and (E) 5-50 pts.wt. compound expressed by the formula [(m) and (n) each is 3-5; [(m)+(n)] $\geq$  8; Z is a 1-4C alkyl or a bromine-substituted alkyl] based on 100 pts.wt. total amount of the components (A) and (B).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-247415

(43)公開日 平成7年(1995)9月26日

(51)Int.Cl.  
C08L 71/12  
C08G 65/48  
C08K 3/38  
5/02

識別記号 LQN  
LQP  
NQU

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求・未請求 開求項の数5 OL (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-39515

(22)出願日 平成6年(1994)3月10日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 黒木 正勝

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭化成工業株式会社内

(72)発明者 片寄 照雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭化成工業株式会社内

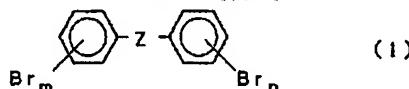
(54)【発明の名称】難燃化硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】ポリフェニレンエーテル系樹脂の優れた誘電特性を損なうことなく、硬化後において優れた耐薬品性、耐熱性に加えて、優れた難燃性を有するポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得る。

\* 【構成】所定量のポリフェニレンエーテル樹脂、トリアリル(イソ)シアヌレート、シリカ、水添ブロック共重合体および一般式(1)で表される化合物を含むポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得る。

\* 【化1】



m, nは8~5の整数でかつm+nは8以上、Zは炭素数4以下のアルキル基または臭素置換アルキル基である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98～40重量部の不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2～60重量部のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、10～400重量部のシリカ、および(d)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、1～50重量部の少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAおよび少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体。

(e)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98～40重量部の不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2～60重量部のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、10～100重量部のシリカ、(d)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、1～50重量部の少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAおよび少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体。

【請求項2】 請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項3】 (a)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98～40重量部の不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2～60重量部のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、10～100重量部のシリカ、(d)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、1～50重量部の少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAおよび少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体。

(e)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、5～50重量部の一般式(1)で表される化合物、(f)、(e)成分100重量部を基準として、10～50重量部の酸化アンチモン、および(g)、(a)～(g)成分の和100重量部を基準として、5～90重量部の基材からなることを特徴とする硬化性複合材料。

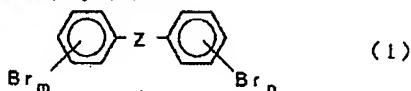
【請求項4】 請求項3記載の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料。

【請求項5】 請求項4記載の硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化体に関する。さらに本発明は、該樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料、その硬化体、および硬化体と金属箔からなる積層体に関する。



$m, n$  は 3～5 の整数かつ  $m+n$  は 8 以上、Z は炭素数 4 以下のアルキル基  
または炭素置換アルキル基である。

【0002】 本発明の樹脂組成物は、硬化後において優れた難燃性、耐薬品性、誘電特性、耐熱性を有し、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料に用いることができる。

## 【0003】

【従来の技術】 近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、成形性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からのフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランス良く有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび銅張り積層板への応用が試みられている。

【0004】 ポリフェニレンエーテルは機械的特性と電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材料として利用しようとした場合、極めて高いハンド耐熱性が要求されるため、ポリフェニレンエーテル本来の耐熱性では決して十分とは言えない。即ち、ポリフェニレンエーテルは200°C以上の高温に曝されると変形を起こし、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回路用として形成された銅箔の剥離を引き起す。またポリフェニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物に対する抵抗性が極めて弱く、これらの溶媒に溶解する。

【0005】 ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐薬品性を改善する一つの方法として、ポリフェニレンエーテルの鎖中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させて硬化ポリフェニレンエーテルとして利用する方法が提案さ

れている。具体例を挙げると、2・アリル・6・メチルフェノールまたは2, 6・ジアリルフェノールの重合体がJournal of Polymer Science誌、第49巻、267頁(1961)に開示されている。米国特許第3281393号および同3422062号には、2, 6・ジメチルフェノールと2・アリル・6・メチルフェノールまたは2, 6・ジアリルフェノールとの共重合体が開示されている。また米国特許第4834742号には、ビニル基置換ポリフェニレンエーテルが開示されている。さらに本発明者らは、先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、ならびに三重結合あるいは二重結合を含むポリフェニレンエーテルを発明し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は芳香族炭化水素溶媒やハロゲン置換炭化水素溶媒に不溶であり優れた誘電特性を持つことを見い出した(特開平1-69628号、同1-69629号、同1-113425号、同1-113426号)。

【0006】しかし、ポリフェニレンエーテル自身は銅張積層板のような電気部品に用いるために十分な難燃性を有してはいない。ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性および耐熱性を損なわずに難燃性を付与することは実用上強く求められているにもかかわらず、その有効な手段であるデカプロモジフェニルエーテル類縁化合物の添加は環境保護の観点から制限もしくは禁止の方針にある。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、ポリフェニレンエーテル樹脂の優れた誘電特性を損なうこと無く、硬化後ににおいて優れた耐薬品性、耐熱性に加えて、優れた難燃性を有する硬化物を示す、新規な硬化性樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0008】以上の部分はプリント配線板用積層板を例に引いて述べたが、この樹脂組成物を他の成形体としても好適に用い得ることはいうまでもない。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述のような課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明の目的に沿った新規な樹脂組成物を見いだし本発明を完成するに至った。本発明は次に述べる5つの発明により構成される。本発明の第1は、(a)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98~40重量部の不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2~60重量部のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、10~100重量部のシリカ、(d)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、1~50重量部の少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAおよび、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体

(e)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として5~50重量部の一般式(1)で表される化合物からなることを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。

【0010】本発明の第2は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、(a)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98~40重量部の不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2~60重量部のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、10~100重量部のシリカ、(d)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、1~50重量部の少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAおよび、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体

(e)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、5~50重量部の一般式(1)で表される化合物、(f)、(e)成分100重量部を基準として、10~50重量部の酸化アンチモン、および(g)、(a)~(e)成分の和100重量部を基準として、5~90重量部の基材からなることを特徴とする硬化性複合材料を提供する。

【0011】本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属箔からなる積層体を提供する。これらの発明について以下に詳しく述べる。

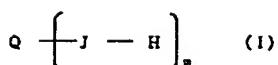
【0012】まず本発明の第1および第2である硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とその硬化体について説明する。硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル類に対して側鎖として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む不飽和基を導入したもの指す。その例としては、次の一般式(I)で表されるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(III)のアルケニルハライドおよび/または一般式(IV)のアルキニルハライドの反応生成物から成る樹脂であって、

【0013】

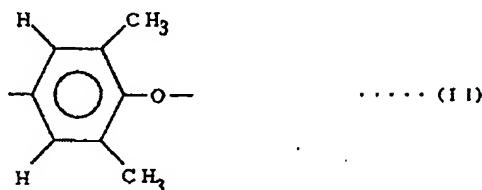
【化2】

5

6



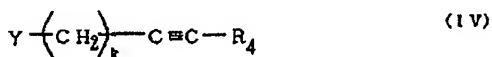
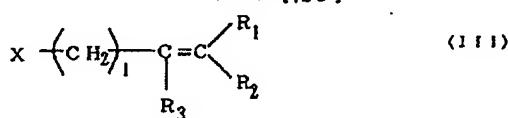
[式中、mは1~6の整数であり、Jは次式(I I)で表される単位から、実質的に構成されるポリフェニレンエーテル樹であり]



Qはmが1のとき水素原子を表し、mが2以上のときは一分子中に2~6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能性フェノール化合物の残基を表す。】

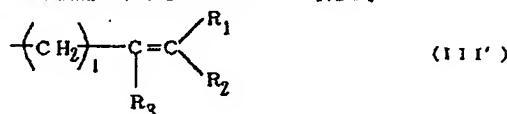
【0014】

\* \* 【化3】



[式中、l、kは各々独立に1~4の整数であり、X、Yは各々独立に塩素、臭素またはヨウ素であり、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は各々独立に水素、メチル基またはエチル基である。】

【0015】Xおよび/またはY、下記アルケニル基およびできる。  
より/またはアルキニル基がそれぞれ共存的にポリフェニレンエーテル樹脂に結合している樹脂を挙げることが【0016】  
【化4】



【0017】一般式(I)のポリフェニレンエーテル樹脂について説明すると、Qの代表的な例としては、次の4種の一般式で表される化合物群が挙げられる。

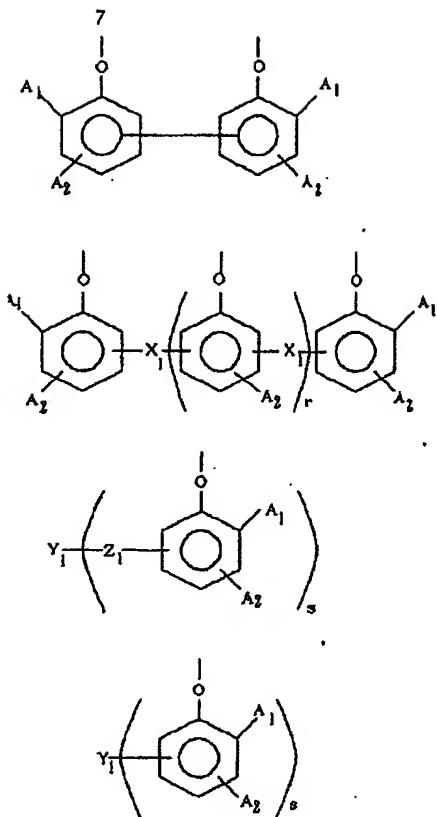
【0018】

【化5】

(5)

特開平7-247415

8



(式中、 $A_1$ 、 $A_2$ は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表し、 $X_1$ は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、 $Y_1$ は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、 $Z_1$ は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し $A_2$ と直接結合した2つのフェニル基、 $A_1$ と $X_1$ 、 $A_2$ と $Y_1$ 、 $A_2$ と $Z_1$ の結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、 $r$ は0～4、 $s$ は2～6の整数を表す。)

【0019】具体例として、

【0020】

【化6】

(6)

特開平7-247415

10

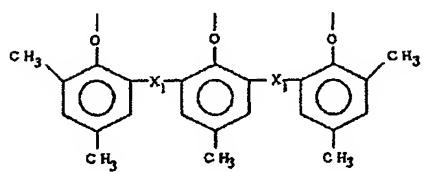
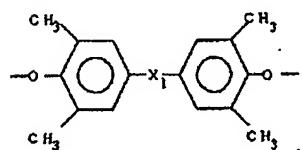
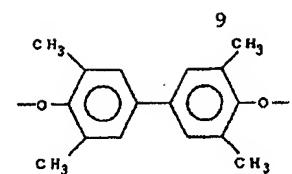
【0022】等がある。一般式（I）中のJで表されるポリフェニレンエーテル鎖中には、該ポリフェニレンエーテル樹脂の耐熱性、熱安定性を低下させない限りにおいて以下に述べる単位または末端基のうち一種または二種以上が含まれていてもよい。

i) 次の一般式で表される単位であって（II）以外のもの。

【0023】

【化8】

10

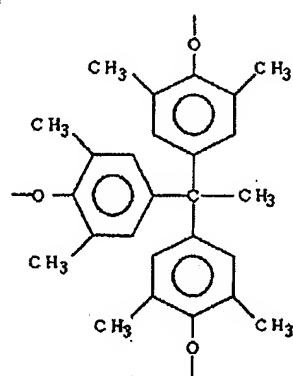


(但しXは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ )

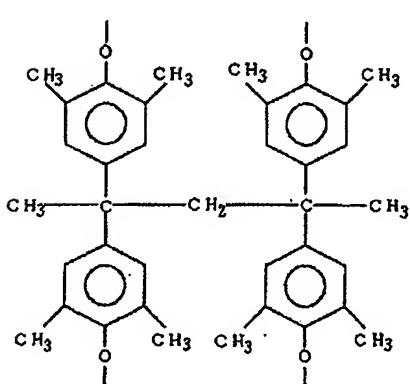
20

【0021】

【化7】



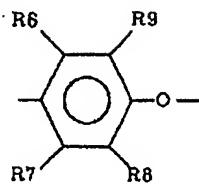
30



40

50

11

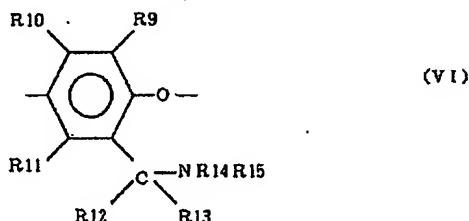


(V)

12

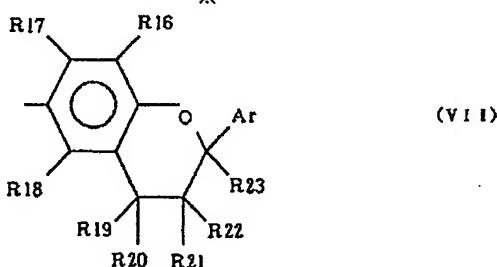
(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々独立の水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。)

[0024] i i ) 次の一般式で表される単位、  
[0025] \* 10\* [化9]



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>15</sub>は各々独立の水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表し、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>が同時に水素であることはない。)

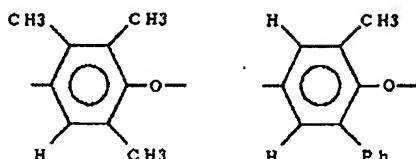
[0026] i i i ) 次の一般式で表される末端基、  
[0027] \* 11\* [化10]



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>22</sub>は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表し、R<sub>23</sub>～R<sub>26</sub>は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基を表し、Arはアリール基、置換アリール基を表す。)

[0028] i v ) 上記式 (I I ) やび一般式 (V) 40  
～(V I I ) の単位または末端基に対し、ステレン、メ  
タクリル酸メチルなどの不飽和結合を持つ重合性モノマ  
ーをグラフト重合させて得られる単位または末端基。一  
般式 (V) の単位の例としては、

[0029]  
[化11]

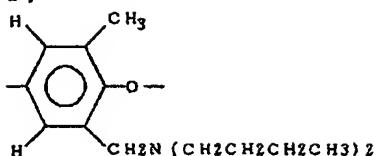


(ここでPhはフェニル基を表す。)

[0030] 等が挙げられる。一般式 (V I ) の単位の  
50 例としては、

【0031】

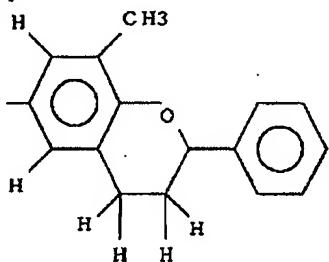
【化12】



【0032】等が挙げられる。一般式(VII)の末端基の例としては、

【0033】

【化13】



【0034】等が挙げられる。次に一般式(III)のアルケニルハライドの具体的な例を挙げると、アリルクロライド、アリルプロマイド、アリルアイオダイド、4-ブロモ-1-ブテン、トランス-および/またはシス-1-ブロモ-2-ブテン、トランス-および/またはシス-1-クロロ-2-ブテン、1-クロロ-2-メチル-2-ブロベン、5-ブロモ-1-ベンテン、4-ブ\*

10 【0035】一般式(IV)のアルキニルハライドの具

\*ロモ-2-メチル-2-ブテン、6-ブロモ-1-ヘキセン、5-ブロモ-2-メチル-2-ベンテン等がある。

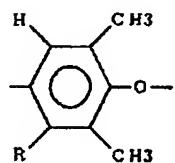
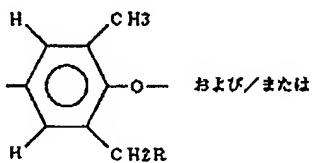
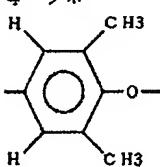
【0035】一般式(IV)のアルキニルハライドの具体的な例を挙げるとブロバルギルクロライド、ブロバルギルプロマイド、ブロバルギルアイオダイド、4-ブロモ-1-ブテン、4-ブロモ-2-ブテン、5-ブロモ-1-ベンテン、5-ブロモ-2-ベンテン、1-ヨード-2-ベンテン、1-ヨード-3-ヘキシン、6-ブロモ-1-ヘキシン等がある。

【0036】これらのアルケニルハライドおよびアルキニルハライドは、一種のみあるいは二種以上をあわせて用いることができる。本発明の(a)成分に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂は、例えば特開昭64-69628号、同64-69629号、特開平1-113425号、同1-113426号、同2-232260号、同2-233759号に開示された方法に従い、一般式(I)のポリフェニレンエーテル樹脂を有機金属でメタル化し、続いてアルケニルハライド(III)および/またはアルキニルハライド(IV)で置換反応することにより製造することができる。

【0037】本方法に従って製造される不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂は、少なくとも次の2種ないし3種の構造式で表される単位より構成される。

【0038】

【化14】

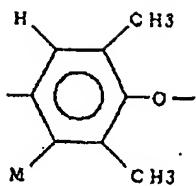


〔式中、Rは前記アルケニル基(III')および/またはアルキニル基(IV')を表す。〕

【0039】さらには上記の他、次の単位を含むこともある。

【0040】

【化15】



(VIII)

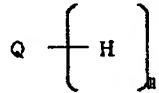
【式中、Mはハロゲンまたは水素原子を表す。】

【0041】上記一般式(VIII)に由来するハロゲンの含量は、該ポリフェニレンエーテル樹脂を基準として0以上(Mが水素原子の場合)30重量%以下の範囲であり、より好ましくは0以上20重量%以下の範囲である。本発明に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂中には、必ずしもハロゲンが含まれる必要はない。しかしながらハロゲンが特に塩素、臭素である場合には、本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に難燃性を付与できるという効果がある。

【0042】上記の方法で得られる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、以下に述べるポリフェニレンエーテル系樹脂とアリルブロマイド、アリルクロライド、プロパルギルブロマイド、プロパルギルクロライドの反応生成物からなる樹脂を挙げることができる。ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、2, 6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)のポリスチレングラフト共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと2, 6-ジメチル-3-フェニルフェノールの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールを多官能性フェノール化合物

【0043】

【化16】



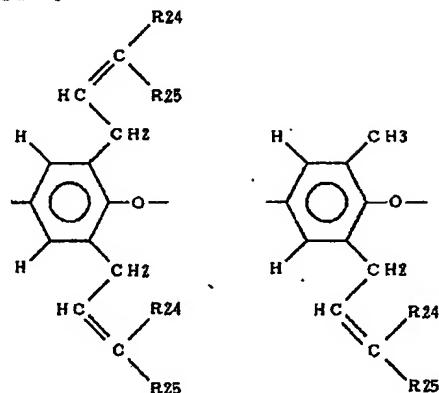
【0044】の存在下で重合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば特開昭63-301222号、特開平1-29748号に開示されているような一般式(V)および(VI)の単位を含む共重合体、例えば特願平1-135763号に開示されているような一般式(V)の単位および一般式(VII)の末端基を含む樹脂等を挙げることができる。

【0045】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の他の例としては、次のような繰り返し單

位を含む樹脂を挙げることができる。

【0046】

【化17】



【式中、R24, R25は各々独立の水素、アルキル基、フェニル基を表す。】

【0047】具体的な例としては、米国特許第3422062号に開示されているような2-アリル-6-メチルフェノールと、2, 6-ジメチルフェノールの共重合体、米国特許第3281393号に開示されているような2, 6-ジアリル-4-プロモフェノールと2, 6-ジメチル-4-プロモフェノールの共重合体、特公昭63-47733号に開示されているような2, 6-ジブレニルフェノールと2, 6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく2, 6-ビス(2-ブテニル)フェノールと2, 6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく2, 6-ジシンナミルフェノールと2, 6-ジメチルフェノールの共重合体、特開昭58-27719号の開示されているような2-ブレニル-6-メチルフェノールの単独重合体、同じく2-ブレニル-6-メチルフェノールと2, 6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく2-(2-ブテニル)-6-メチルフェノールの単独重合体、同じく2-(2-ブテニル)-6-メチルフェノールと2, 6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく2-シンナミル-6-メチルフェノールの単独重合体、同じく2-シンナミル-6-メチルフェノールと2, 6-ジメチルフェノールの共重合体等が挙げられる。

17

【0048】また米国特許第4634742号に開示されたポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の2,6位のメチル基をビニル基に変換して得られる樹脂、同じくポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のフェニル基の3,5位にビニル基を導入して得られる樹脂も本発明に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例の一つである。

$$\text{不飽和基の含量} = \frac{\text{不飽和基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100 \quad (\text{モル\%})$$

\* 【0049】本発明において用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の不飽和基の含量の範囲は、次式の定義に従った場合0.1モル%以上100モル%以下、より好ましくは0.5モル%以上50モル%以下が好適である。

【0050】

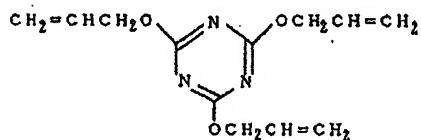
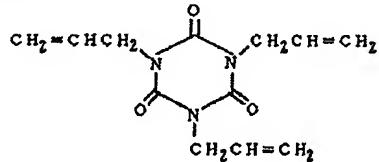
【数1】

【0051】不飽和基の含量が0.1モル%未満では硬化後の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましくない。逆に100モル%を超えると硬化後において非常に脆くなるので好ましくない。また本発明において用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については、30°C, 0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/c$ が0.1~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。溶融樹脂流れを重視する硬化性樹脂組成物、例えば封止材料や多層配線板用プリプレグとしては、粘度数の小さい樹脂が好ましい。

【0052】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(b)成分として用いられるトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとは、それぞれ次の構造式で表される3官能性モノマーである。

【0053】

【化18】



【0054】本発明を実施する上においては、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートはそれ各自で用いられるだけでなく、両者を任意の割合で混合して用いることが可能である。本発明において、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートは、可塑剤ならびに架橋剤としての効果を発揮する。すなわち、プレス時の樹脂流れの向上と架橋密度の向上をもたらす。

【0055】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

18

成物の(c)成分として用いられるシリカとは、化学的には二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)である。以下一般に用いられている通称であるシリカを用いる。本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(c)成分は、硬化後の樹脂組成物の寸法安定性の向上に寄与するという特徴を有し、かつ硬化組成物の機械的特性および誘電特性に悪影響を与えない。

【0056】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物には、必要に応じて(c)成分と樹脂との界面における接着性を改善する目的で、あらかじめカップリング剤処理した(c)成分を用うことができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等一般的のものが使用できる。また、(a)~(c)成分を混合する際に上記カップリング剤を添加してもよい。

【0057】また、(c)成分の粒子形状や粒径は特に規定しないが、好ましくは破碎タイプの粒子形状で平均

粒径4~10μの粒度分布の広いものがよい。さらに、破碎タイプと球状タイプを混合して用いてもよい。本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(d)成分として用いられる水添プロック共重合体は、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体プロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体プロックBとから成るプロック共重合体を水素添加して得られるものであり、例えば、

【0058】

【化19】

40

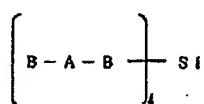
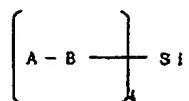
50

19

A - B

A - B - A

B - A - B - A



【0059】等の構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加されたものである。この水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を5~8.5重量%、好ましくは10~70重量%含むものである。さらにブロック構造について言及すると、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAが、ビニル芳香族化合物のみからなる重合体ブロックまたはビニル芳香族化合物を50重量%を超える、好ましくは70重量%以上含有するビニル芳香族化合物と水素添加された共役ジエン化合物との共重合体ブロックの構造を有しており、そしてさらに、水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBが、水素添加された共役ジエン化合物のみからなる重合体ブロック、または水素添加された共役ジエン化合物を50重量%を超える、好ましくは70重量%以上含有する水素添加された共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体ブロックの構造を有するものである。また、これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA、水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中の水素添加された共役ジエン化合物またはビニル芳香族化合物の分布が、ランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組み合わせで成っていてもよく、該ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックおよび該水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックがそれぞれ2個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれが同一構造であってもよく、異なる構造であってもよい。

【0060】水添ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $p$ -第3ブチルスチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また水素添加された

10 共役ジエン化合物を構成する水添前の共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソブレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。

【0061】また、上記の構造を有する本発明に供する水添ブロック共重合体の数平均分子量は特に限定されないが、数平均分子量は5000~1000000、好ましくは10000~500000、更に好ましくは30000~300000の範囲で用いることができる。更に水添ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分歧状、放射状あるいはこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。

【0062】これらのブロック共重合体の製造方法としては上記した構造を有するものであればどのような製造方法であってもかまわない。例えば、特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中でビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を合成し、次いで、例えば特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報に記載された方法、特に好ましくは特開昭59-133203号公報および、特開昭60-79005号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、本発明に供する水添ブロック共重合体を合成することができる。その際、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合は少なくとも80%を水素添加せしめ、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを形態的にオレフィン性化合物重合体ブロックに変換させることができる。また、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAおよび必要に応じて、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBに共重合されているビニル芳香族化合物に基づく芳香族二重結合の水素添加率については特に限定はないが、水素添加率を20%以下にするのが好ましい。

【0063】また、このブロック共重合体には、その特性を損なわない範囲でジカルボン酸基またはその誘導体を含有する分子単位が結合した変性ブロック共重合体も含まれる。ジカルボン酸基またはその誘導体を含有する分子単位は、基本となるブロック共重合体に対して通常0.05~5重量部の範囲で用い得る。上記ジカルボン酸基またはその誘導体を含有する変性剤としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびこれらジカルボン酸の無水物、エステル、アミド、イミドなどがある。好ましい変性剤の具体例としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸が挙げられる。

【0064】この変性ブロック共重合体の製法としては、特に限定されないが、通常、ブロック共重合体と交

性剤を押出機等により溶融させた状態でラジカル開始剤を使用あるいは使用せずに反応させる方法が用いられる。本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(d)成分は、硬化後の樹脂組成物の強靭性を向上させ、かつ硬化組成物のその他の機械的特性および誘電特性に悪影響を与えない。

【0065】本発明の(e)成分として用いられる難燃剤は、一般式(1)の構造式で表される。 $m+n$ は、難燃化効果の観点から9以上が好ましく10が最も好ましい。Zは任意の個数の水素が臭素置換されていてよい。炭素の個数は4以下であればいくつでもよいが、 $-CH_2-$ が最も好ましい構造として挙げられる。本件の第三発明における(f)成分の酸化アンチモンは難燃性の一層の向上を図る目的で用いられる。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のいずれも用い得るが、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がより好ましい。(f)成分は第三～第五発明において難燃性を得るために必須であるが、第一および第二発明の硬化(性)樹脂組成物においては必須ではない。しかし、これを用いて難燃性を向上させることは可能である。

【0066】以上説明した(a)成分と(b)成分の配合割合は、第一および第二発明においては、両者の和100重量部を基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部である。(b)成分が2重量部未満では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量部を超えると誘電特性、吸湿特性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料になるので好ましくない。

【0067】第一、第二発明の硬化(性)樹脂組成物に用いられる(c)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として10～400重量部、好ましくは100～300重量部、より好ましくは150～200重量部である。(c)成分が10重量部未満のときは、硬化後の樹脂組成物の熱膨張特性の改善が不十分であり好ましくない。また400重量部を超えると、溶融成形時の樹脂の流動性および金属箔との積層体を作成したときの金属箔との密着性が低下するので好ましくない。

【0068】第一、第二発明における(d)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として1～50重量部、好ましくは1～30重量部、より好ましくは5～20重量部である。(d)成分が1重量部未満のときは硬化物の強靭性の改善が不十分であり好ましくない。また50重量部を超えると、溶融成形時の樹脂の流動性が低下するので好ましくない。

【0069】(e)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として5～100重量部、好ましくは5～70重量部、より好ましくは5～50重量部である。(e)成分が5重量部未満のときは十分な難燃性が得られがたく、100重量部を超えると、溶融成形時の樹脂の流動性が低下したり、金属箔に

に対する接着力が低下することがある。

【0070】本発明の硬化(性)ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、第4発明として後述する硬化複合材料と同様、金属箔及び/または金属板と張り合わせて用いることができる。また、第三～第五発明においては、(a)成分と(b)成分の配合割合は、両者の和100重量部を基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部である。(b)成分が2重量部未満では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量部を超えると誘電特性、吸湿特性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料になるので好ましくない。

【0071】第三～第五に用いられる(c)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として10～100重量部、好ましくは20～70重量部、より好ましくは30～50重量部である。(c)成分が10重量部未満のときは、硬化後の樹脂組成物の熱膨張特性の改善が不十分であり好ましくない。また100重量部を超えると、溶融成形時の樹脂の流動性および金属箔との積層体を作成したときの金属箔との密着性が低下するので好ましくない。

【0072】(d)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として1～50重量部、好ましくは1～30重量部である。より好ましくは5～20重量部である。(d)成分が1重量部未満のときは硬化物の強靭性の改善が不十分であり好ましくない。また50重量部を超えると、溶融成形時の樹脂の流動性が低下するので好ましくない。

【0073】(e)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として5～100重量部、好ましくは5～70重量部である。より好ましくは5～50重量部である。(e)成分が5重量部未満のときは十分な難燃性が得られがたく、100重量部を超えると、溶融成形時の樹脂の流動性が低下したり、金属箔に対する接着力が低下することがある。

【0074】(f)成分の配合割合は(e)成分100重量部を基準として10～50重量部、好ましくは10～40重量部、最も好ましくは10～30重量部である。(f)成分が10重量部未満では難燃剤が(e)成分単独の場合に比べて難燃性の改良効果が十分でなく、50重量部を超えると溶融成形時の流動性が低下したり、金属箔に対する接着力が低下することがある。

【0075】本発明の硬化性樹脂組成物には、機械的強度を高め、寸法安定性を増大させるために基材を加えることができる。本発明に用いられる基材としては、ローピングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布、アスペスト布、金属繊維布およびその他合成もしくは天然の無機繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維、ポリテトラフルオロエチ

レン繊維などの合成繊維から得られる織布または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙一ガラス混織紙などの天然セルロース系布などがそれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

【0076】本発明の硬化性複合材料における基材の成分の占める割合は、硬化性複合材料100重量部を基準として5～90重量部、より好ましくは10～80重量部、さらに好ましくは20～70重量部である。基材が5重量部より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量部より多くなると複合材料の誘電特性が劣り好ましくない。

【0077】本発明で用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5～200μm、より好ましくは5～105μmの範囲である。上記の(a)～(f)成分を混合する方法としては、三成分を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；テトラヒドロフランが単独あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0078】本発明の樹脂組成物は、あらかじめその用途に応じて所望の形に成形してもよい。成形方法は特に限定されないが、通常は、樹脂組成物を上述した溶媒に溶解させ好みの形に成形するキャスト法、または樹脂組成物を加熱溶融し好みの形に成形する加熱溶融法が用いられる。上述したキャスト法と加熱溶融法は単独で行ってもよい。またそれを組み合わせて行ってもよい。例えば、キャスト法で作成された本樹脂組成物のフィルムを数～数十枚積層し、加熱溶融法、例えばプレス成形機で加熱溶融し、本樹脂組成物のシートを得ることができる。

【0079】本発明の複合材料を製造する方法としては、例えば本発明の(a)～(f)成分と必要に応じて他の成分を前述のハロゲン系、芳香族系、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。含浸は浸漬（ティッピング）、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

【0080】本発明の複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミナー

トカップリング剤等一般のものが使用できる。本発明の硬化性樹脂組成物およびその硬化性複合材料は後述するように加熱等の手段により架橋反応を起こして硬化するが、その際の反応温度を低くしたり不飽和基の架橋反応を促進する目的でラジカル開始剤を含有させて使用してもよい。

【0081】本発明の樹脂組成物に用いられるラジカル開始剤の量は(a)成分と(b)成分の和100部を基準として0.1～10重量部、好ましくは0.1～8重量部である。ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルバーオキサイド、t-ブチルクミルバーオキサイド、α,α'-ビス(t-ブチルバーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、ジクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキシソフトアレート、t-ブチルバーオキシベンゾエート、2,2-ビス(t-ブチルバーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルバーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)バーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルバーオキサイド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として使用できる。しかし、本樹脂組成物の硬化に用いられる開始剤はこれらの例に限定されない。

【0082】本発明の樹脂組成物は、その用途に応じて所望の性能を付与させる目的で本来の性質を損なわない範囲の量の充填剤や添加剤を配合して用いることができる。充填剤は繊維状であっても粉末状であってもよく、カーボンブラック、アルミナ、タルク、雲母、ガラスピース、ガラス中空球等を挙げることができる。添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等が挙げられる。

【0083】さらには、添加剤として他の熱可塑性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂を一種または二種以上配合することも可能である。熱可塑性樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン・プロピレン共重合体、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)等のポリオレフィン類およびその誘導体、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン6·6、ナイロン6·10、ナイロン12などのポリアミド類およびその誘導体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールブロック共重合体などのポリエステル類およびその誘導体、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテル樹脂

と不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物、ポリカーポネート、ポリアセタール、ポリスルファン、ポリ塩化ビニルおよびその共重合体、ポリ塩化ビニリデンおよびその共重合体、ポリメチルメタクリレート類、アクリル酸（またはメタクリル酸）エステル共重合体類、ポリスチレン類、アクリロニトリルスチレン共重合体類、アクリロニトリルスチレンブタジエン系共重合体等のポリスチレン類およびその共重合体類、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール類、エチレン酢酸ビニル共重合体およびその加水分解物類、ポリビニルアルコール類、スチレンブタジエンブロック共重合体類、ポリブタジエン、ポリイソブレン等のゴム類、ポリメトキシエチレン、ポリエトキシエチレン等のポリビニルエーテル類、ポリアクリルアマイド、ポリホスファーゼン類、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、芳香族ポリエステル等の液晶ポリマー、側鎖に液晶成分を含有する側鎖型液晶ポリマー等が挙げられる。熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂、ポリイミド前駆体等が挙げられる。

【0084】本発明の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、以上に述べた硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂硬化物組成物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤の種類によっても異なるが、80～300℃、より好ましくは120～250℃の範囲で選ばれる。また時間は、1分～10時間程度、より好ましくは1分～5時間である。

【0085】得られた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、赤外吸収スペクトル法、高分解能固体核磁気共鳴スペクトル法、熱分解ガスクロマトグラフィー等の方法を用いて樹脂組成を解析することができる。本発明の硬化複合材料は、フィルム状、あるいは少なくとも1種類の金属箔を少なくとも片面に張り合わせた形で用いることができる。

【0086】本発明の硬化複合材料は、このようにして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば該硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。また一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。

【0087】成形および硬化は、温度80～300℃、圧力0.1～1000Kg/cm<sup>2</sup>、時間1分～10時間の範囲、より好ましくは、温度150～250℃、圧力1～100Kg/cm<sup>2</sup>、時間1分～5時間の範囲で行うことができる。本発明の積層体とは、本発明の硬化複合材料と金属箔より構成されるものである。

【0088】本発明の積層体を製造する方法としては、例えば本発明の硬化性複合材料と、金属箔を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。本発明の積層体においては、硬化性複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。

【0089】また本発明の硬化性複合材料と金属板より構成される積層板および、金属箔、硬化性複合材料、および金属板より構成される金属張り積層板も製造できる。積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料が積層される。金属張り積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料を介して金属箔が積層される。この際金属箔は最表層として用いられるが、最表層以外に中間層として用いてもよい。

【0090】上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。金属箔および金属板の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。上記の積層成形と硬化は、本発明の硬化複合材料と同様の条件で行うことができる。

#### 【0091】

【実施例】以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。以下の実施例には、各成分として次のようなものを用いた。

重合開始剤：2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキシン-3(日本油脂 バーヘキシン25B; PH25Bと略す)

シリカ：ヒュウズレックス E-2(龍森(株)社製)

水添プロック共重合体：H1041(旭化成工業(株)社製)

ガラスクロス：Eガラス製、目付48g/m<sup>2</sup>

Dガラス製、目付48g/m<sup>2</sup>

#### 【0092】

#### 【参考例1】

#### 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂

平均置換率14%、ηsp/C=0.62(30℃, 0.5g/dl、クロロホルム溶液)のアリル基置換ポリフェニレンエーテルを特開平1-69629号に開示された公知の方法に従ってηsp/C=0.58のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)よ

り合成した。このポリマーをAとする。

【0093】

【参考例2】

不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂

参考例1と同様の方法で、平均置換率14%、 $\eta_{sp}/C = 0.44$ (30°C, 0.5g/dl、クロロホルム溶液)のアリル基置換ポリフェニレンエーテルを $\eta_{sp}/C = 0.40$ のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)より合成した。このポリマーをBとする。

【0094】

【実施例1~10】

硬化性樹脂組成物および硬化樹脂組成物

参考例1および2で合成した不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂AまたはB、トリアリル(イソ)シアヌレート、シリカ、水添ブロック共重合体、一般式(1)において $Z = -CH_2CH_2-$ かつ $m+n = 8 \sim 10$ としたジフェニルエタン系化合物、およびSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を表1に示した組成でヘンシェルミキサーで混合し、プレス成形機により200°C、30分の条件で成形・硬化させ、厚み約1mmの硬化物を作成した。

【0095】これらの硬化物は、トリクロロエチレン中で五分間煮沸しても反りおよび外観の変化は認められず、寸法安定性は良好であった。また、UL94規格に相当する燃焼性試験を行ったところ、V-0相当の難燃性を示した。ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を熱機械分析装置(TMA)を用いて測定したところ、およそ190~200°Cという良好な値が得られた。結果は表1に示した。

【0096】

【参考例3】

ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物で変性反応した生成物

30°C、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した

粘度数 $\eta_{sp}/c$ が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部、および2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン(日本油脂(株)製 バーへキサ25B)1.0重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300°C、スクリュー回転数230rpmの条件で2軸押し出し機により押出して反応生成物を得た。この反応生成物の $\eta_{sp}/c$ は0.48であった。以下この反応生成物をマレイン化PPEと略記する。この反応生成物は熱可塑性であり、本発明の樹脂組成物の特性を損なわない範囲で添加することができる。

【0097】

【実施例11】実施例7において、添加量55部のポリマーAを44部とし、これに置き換える形で、参考例3で合成したマレイン化PPEを11部添加した以外は、実施例7と同一の組成で、同様な操作によって硬化物を作成した。硬化物の特性は実施例7と大きな差がなく、硬化物の外観、難燃性、ガラス転移温度および耐トリクロロエチレン性は良好な値であった。結果を表1に示す。

【0098】

【比較例1】実施例1において難燃剤の添加量を3重量部とした以外は、実施例1と同様に操作して硬化物を作成した。燃焼性試験を行ったところHB相当であった。

【0099】

【比較例2】実施例1において難燃剤の添加量を110重量部とした以外は、実施例1と同様に操作して硬化物を作成した。硬化物の外観は樹脂の流れ性不足のため不良であった。表1に実施例1~11と合わせて比較例1、2の結果を示す。

【0100】

【表1】

	AまたはB	組成(重量部)						硬化条件		硬化物の外観	耐トリクロロエチレン性 <sup>c)</sup>	Tg/ <sup>b)</sup> /℃	難燃性
		TAIC/TAC	シリカ	水添70, ウコ約7-	ケムニカル系硬化剤 (m+n)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	開始剤 <sup>a)</sup>	温度(℃)	時間(分)				
実施例1	A 75	TAIC 25	100	10 (5+5)	10	2	6	200	30	○	○	192	V-0
実施例2	B 75	TAIC 25	100	10 (5+5)	10	2	6	200	30	○	○	192	V-0
実施例3	A 75	TAC 25	100	10 (5+5)	10	2	6	200	30	○	○	193	V-0
実施例4	A 65	TAIC 35	100	10 (5+5)	60	0	6	200	30	○	○	197	V-0
実施例5	B 65	TAIC 35	100	10 (5+5)	60	0	6	200	30	○	○	197	V-0
実施例6	A 65	TAIC 35	100	10 (4+4)	60	0	6	200	30	○	○	201	V-0
実施例7	A 65	TAIC 45	100	10 (5+5)	20	4	6	200	30	○	○	198	V-0
実施例8	A 55	TAIC 45	200	10 (5+5)	20	4	6	200	30	○	○	198	V-0
実施例9	A 55	TAIC 45	100	20 (5+5)	20	4	6	200	30	○	○	198	V-0
実施例10	B 55	TAIC 45	100	10 (5+5)	20	0	6	200	30	○	○	198	V-0
実施例11	A 44 ①	TAIC 45	100	10 (5+5)	20	4	6	200	30	○	○	201	V-0
比較例1	A 75	TAIC 25	100	10 (5+5)	3	2	6	200	30	○	○	203	HB
比較例2	A 75	TAIC 25	100	10 (5+5)	110	2	6	200	30	×	○	202	V-0

TAIC : トリアリルイソシアヌレート

TAC : トリアリルシアヌレート

a) 開始剤 : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(t-ブチルバーオキシ)ヘキシノ-3

b) ○ : 外観は良好であった。

b) × : 損傷流れ不足であった。

c) ○ : 外観に変化はなかった。

d) ④部のポリマーAに加え、マレイン化PPEを11部添加してポリマー量を55部とした。

## 【0101】

## 【実施例12～23】

## 硬化性複合材料

表2に示した各々の組成で各成分をトルエン中に80℃で溶解または分散させた。この溶液を50℃に冷却して50℃でガラスクロスを浸漬して含浸を行い、エアーオーブン中で乾燥させた。

## 【0102】積層体

成形後の厚みが約0.4mm～0.8mmになるように上記の硬化性複合材料を必要に応じて複数枚重ね合わせ、その両面に35μmの銅箔を置いて、表3に示す条件でプレス成形機により成形硬化させて積層体を得た。各実施例の硬化条件を表3に示した。成形圧力はいずれも20kg/cm<sup>2</sup>とした。

【0103】このようにして得られた積層体の諸物性を以下の方法で測定した。

## 1. 耐トリクロロエチレン性

銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、外観の変化を目視により観察した(JIS C 6481に準拠)。

## 2. 誘電率、誘電正接

1MHzで測定を行った(JIS C 6481に準拠)。

## 3. ハンダ耐熱性

銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、260℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、外観の変化を目視により観察した(JIS C 6481に準拠)。

## 4. 銅箔引き剥し強さ

積層体から幅20mm、長さ100mmの試験片を切り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた

後、面に対して垂直な方向に50mm/分の速さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最低値を示した(JIS C 6481に準拠)。

## 5. ガラス転移温度(Tg)

積層体から切りだした試料をTMAによって測定した。【0104】結果は表3に示した。いずれの実施例においても耐トリクロロエチレン性、耐熱性(Tgおよびハンダ耐熱性)、誘電特性、金属との接着性、難燃性に優れた硬化複合材料、積層体が得られた。

## 【0105】

【実施例24】実施例18において、添加量55部のポリマーAを44部とし、この減少分を置き換える形で、参考例3で合成したマレイン化PPEを11部添加した以外は、実施例18と同一の組成で同様に操作して硬化物を作成した。硬化物の特性は実施例18と大きな差がない、この実施例においても耐トリクロロエチレン性、耐熱性(Tgおよびハンダ耐熱性)、誘電特性、金属との接着性、難燃性に優れた硬化複合材料、積層体が得られた。結果を表3に示す。

## 【0106】

【比較例3】実施例12において難燃剤の添加量を3重量部とした以外は実施例8と同様に操作して硬化物を得た。燃焼性試験を行ったところHB相当であった。

## 【0107】

【比較例4】実施例12において難燃剤の添加量を110重量部とした以外は実施例12と同様に操作して積層体を得た。銅箔引き剥し強度が実施例12に比べて著しく低下した。表3に実施例11～24と合わせて比較例3、4の結果を示す。

[0108]

＊＊【表2】

	組成(重量部)							基材		板厚 (mm)
	AまたはB	TAC/TAC	シリカ	水添ブロウカーラー	ジニコム系難燃剤 (wt%)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	開始剤 <sup>a)</sup>	種類	重量%	
実施例12	A 70	TAC 30	40	10	(5+5)	20	4	Eガラスクロス	65	0.8
実施例13	B 70	TAC 30	40	10	(5+5)	20	4	Eガラスクロス	65	0.8
実施例14	A 70	TAC 30	40	10	(5+5)	20	4	Eガラスクロス	65	0.8
実施例15	A 80	TAC 20	40	10	(5+5)	40	8	Eガラスクロス	80	0.8
実施例16	B 80	TAC 20	40	10	(5+5)	40	8	Eガラスクロス	80	0.8
実施例17	A 80	TAC 20	40	10	(4+4)	40	8	Eガラスクロス	80	0.8
実施例18	A 55	TAC 45	40	10	(5+5)	20	4	Eガラスクロス	45	0.8
実施例19	A 55	TAC 45	40	10	(5+5)	20	4	Dガラスクロス	45	0.8
実施例20	A 65	TAC 45	40	10	(5+5)	20	4	Eガラスクロス	45	0.4
実施例21	A 55	TAC 45	80	10	(5+5)	20	4	Eガラスクロス	45	0.8
実施例22	A 55	TAC 45	40	20	(5+5)	20	4	Eガラスクロス	45	0.8
実施例23	B 55	TAC 45	40	10	(5+5)	20	4	Eガラスクロス	45	0.8
実施例24	A 44 b)	TAC 45	40	10	(5+5)	20	4	Eガラスクロス	45	0.8
比較例3	A 70	TAC 30	40	10	(5+5)	8	4	Eガラスクロス	65	0.8
比較例4	A 70	TAC 30	40	10	(5+5)	110	4	Eガラスクロス	55	0.8

TAC : テリアリルソシアヌレート

TAC : テリアリルシアヌレート

a) 開始剤 : 2,5-ジメチル-2,5-ジ(ヒーピルバーオキシ)ヘキシン-3

b) 4部のポリマーAにマレイイン化PPBを1部添加した。

[0109]

＊＊【表3】

	硬化条件		a) 耐引張り 強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	Tg (°C)	誘電率	誘電正接	b) ハンダ 耐熱性	鋼箔引き 裂き (kg/cm)	難燃性
	温度 (°C)	時間 (分)							
実施例12	200	30	○	205	3.3	0.002	○	1.4	V-0
実施例13	200	30	○	201	3.3	0.002	○	1.6	V-0
実施例14	200	30	○	198	3.6	0.002	○	1.5	V-0
実施例15	200	30	○	203	3.2	0.003	○	1.2	V-0
実施例16	200	30	○	202	3.3	0.003	○	1.3	V-0
実施例17	200	30	○	201	3.3	0.003	○	1.3	V-0
実施例18	200	30	○	202	3.3	0.003	○	1.5	V-0
実施例19	200	30	○	205	3.0	0.002	○	1.5	V-0
実施例20	200	30	○	204	3.3	0.003	○	1.5	V-0
実施例21	200	30	○	206	3.3	0.003	○	1.5	V-0
実施例22	200	30	○	207	3.3	0.003	○	1.5	V-0
実施例23	200	30	○	199	3.3	0.003	○	1.6	V-0
実施例24	200	30	○	203	3.3	0.003	○	1.6	V-0
比較例3	200	30	○	204	3.3	0.003	○	1.5	HB
比較例4	200	30	○	198	3.7	0.003	○	0.7	V-0

a) ○: 外観は良好であった。

×: 裂傷、反りが認められた。

[0110]

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は硬化前に良好な外観を有するフィルム状、シート状あるいは硬化性複合材料に予備成形できる。本発明の硬化樹脂組成物は難燃性、耐熱性、耐薬品性および優れた誘電特性を兼ね備えており、デカブロモジフェニルエーテルを含まない優秀な材料である。

【0111】本発明の硬化性複合材料は金属との接着性に優れる。また、本発明の硬化性複合材料を用いて得られる硬化複合材料および積層体は難燃性、耐熱性、耐薬品性および優れた誘電特性を兼ね備えており、しかもデカブロモジフェニルエーテルを含まない優秀な材料である。従って本発明の材料は、電気産業、電子産業、宇宙航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐

(18)

33

熱材料等として用いることができる。特に本発明の硬化性複合材料は片面、両面、多層プリント基板、セミリジット基板、金属ベース基板、多層プリント基板用プリプレグとして好適に用いられる。

特開平7-247415

34

\* [0112] また本発明の材料は、その耐熱耐吸湿絶縁性の故に線間100μm以下の高密度回路基板、層間絶縁層の厚み200μm以下の多層回路基板、実装用回路基板用の接着剤として良好に使用できる。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.\*

C 08 K 5/3477

C 08 L 53/02

// B 32 B 15/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

LLZ

J